

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-109528

(43)Date of publication of application : 25.06.1984

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
B32B 27/00
// C09D 3/82

(21)Application number : 57-221664

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1982

(72)Inventor : NAKAYAMA FUMITAKA
SAKIYAMA KAZUO
FUJIOKA AKIRA
TAKIGAWA AKIO
YOSHIDA MOTOAKI
OTANI NOBORU

(54) COATED POLYCARBONATE RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the abrasion resistance of a polycarbonate resin molding, by applying a priming coat containing a specified copolymer to the surface of the polycarbonate resin molding, and then applying thereto a composition comprising an organopolysiloxane containing colloidal silica.

CONSTITUTION: A composition containing a copolymer comprising alkoxysilyl group-containing acrylic or/and vinyl monomers (e.g., vinyltrimethoxysilane) and another monomer copolymerizable therewith (e.g., methylacrylate), a curing catalyst (e.g., hydrochloric acid), and a crosslinking agent (e.g., ethylene glycol) is applied to a polycarbonate resin molding and cured to form a priming coat. A composition containing colloidal silica, a curing catalyst, and an organopolysiloxane (e.g., glycidoxymethyltrimethoxysilane) is applied to the priming coat and cured to form a top coat layer. In this way, the titled molding is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-109528

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)6月25日
C 08 J 7/04 7446-4F 発明の数 1
B 32 B 27/00 1 0 1 6921-4F 審査請求 未請求
C 09 D 3/82 6516-4J (全 13 頁)

⑭ 被覆ポリカーボネート系樹脂成形物品

⑮ 発明者 滝川章雄

西宮市段上町6丁目18-11

⑯ 特 願 昭57-221664

⑰ 発明者 吉田元昭

西宮市仁川町2丁目2番地2-102

⑱ 出 願 昭57(1982)12月16日

⑲ 発明者 中山文孝

宝塚市逆瀬台2丁目7番30-1004号

⑳ 発明者 大谷昇

西宮市仁川町2丁目2-11

㉑ 発明者 崎山和夫

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号住友化学工業株式会社内

㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 発明者 藤岡顕

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号住友化学工業株式会社内

㉔ 出 願 人 日本板硝子株式会社

大阪市東区道修町4丁目8番地

㉕ 代理人 弁理士 諸石光熙 外1名

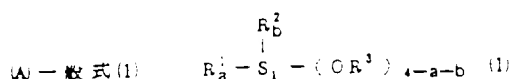
明 細 書

1. 発明の名称

被覆ポリカーボネート系樹脂成形物品

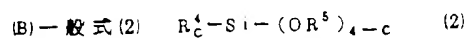
2. 特許請求の範囲

- (1) (a)アルコキシシリル基を有するアクリル又はノ及びビニル単量体とこれらの単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体、(b)硬化触媒、および(c)架橋剤を含む組成物を被覆硬化して下塗り層となし、コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサンを含む組成物を被覆硬化して上塗り層とした耐摩耗性が改善された被覆ポリカーボネート系樹脂成形物品。
- (2) 前記コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサンを含む組成物が、下記(A)および(B)から成る群より選ばれる少なくとも1種、(C)および(D)、



(式中R¹はニオキシ基を有する有機基、R²は水素、炭素数1～6の炭化水素基、R³は炭素

数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基または炭素数1～4のアシル基、aは1～8、bは0～2であってa+b≤8である。)で示されるニオキシ基を有する珪素化合物から選ばれる1種もしくは2種以上の加水分解物



(式中R⁴は炭素数1～6の炭化水素基、メタクリロキシ基、アミノ基、メルカプト基、フッ素または塩素を有する有機基、R⁵は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基または炭素数1～4のアシル基、cは0～8である。)で示される有機珪素化合物の加水分解物

(C)コロイダルシリカ

および

(D)硬化触媒

を含む組成物である特許請求の範囲第1項記載の被覆ポリカーボネート系樹脂組成物品。

(3) 前記コロイダルシリカ含有オルガノポリシ

ロキサンを含む組成物が、前記(A)加水分解物 100重量部(但し、固型分で計算し、

$$R_3^1-\overset{\overset{R_2^1}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{Si}}-O-\frac{4-a-b}{2}$$
として計算する。)前記(B)加水分解物 56~550重量部(但し、固型分で計算し $R_3^1-\overset{\overset{R_2^1}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{Si}}-O-\frac{4-c}{2}$ として計算する。)前記(C)コロイダルシリカ 4~834重量部

(但し、固型分で計算し SiO_2 として計算する。)ただし(B)と(C)の合計は567重量部を越えない、および前記(D)硬化触媒を含む組成物である特許請求の範囲第2項記載の被覆ポリカーボネート系樹脂成型物品。

(4) 前記(B)加水分解物の含有量が105~430重量部であり、前記(C)コロイダルシリカの含有量が16~200重量部であり、(B)と(C)の合計が473重量部を越えない特許請求の範囲第3項記載の被覆ポリカーボネート系樹脂成型物品。

(5) 前記(b)硬化触媒が有機酸、アミン、金属アセチルアセトネート類、有機チタネート類が

ら選ばれる硬化触媒である特許請求の範囲第1項記載の被覆ポリカーボネート系樹脂成型物品。

(6) 前記(C)架橋剤が1分子中に少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物である特許請求の範囲第1項記載の被覆ポリカーボネート系樹脂成型物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリカーボネート系樹脂基材にポリカーボネート系樹脂に対して付着性の良い下塗り塗料を被覆硬化し、その上に珪素系樹脂を含む上塗り塗料を被覆硬化してなる耐摩耗性が優れた被覆ポリカーボネート系樹脂成型物品に関するものである。

一般にポリカーボネート系樹脂は、耐衝撃性・透明性にすぐれているため透明プラスチック材料として広く使用されているが、耐摩耗性、耐溶剤性に之しく表面に傷がつきやすく、また有機溶剤に侵されやすいという欠点がある。これらの欠点を改良する方法として、熱硬化性樹脂

で被覆する方法が種々提案されているが、十分満足できるものが得られていないのが現状である。

たとえばメチルトリアルコキシシランとフェニルトリアルコキシシランなどのトリアルコキシシラン、これにエチルシリケート、ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシランを組み合わせたもの、あるいは他の樹脂塗料との混合物などが知られているが、耐摩耗性、耐熱水性、耐熱性、付着性及び塗料のポットライフ等諸物性が全て良好なものは得られていない。また特公昭58-15748、同58-35589にはエポキシ基含有アルコキシシランに BF_3 、 BF_3 エーテラート等のルイス酸またはその錯合体、 HOI 、 HBr 、 HI 、 HNO_3 、 HO_2O_4 、 H_3PO_4 等のブレンステッド酸、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛等の有機酸の金属塩等の硬化触媒を含有する被覆組成物を塗布、硬化した物品が開示されているが、これらは塗布のポットライフが短い、あるいは硬化に長時間を要し、実用的でない。

更にポリカーボネート系基材との付着性が不良である。特公昭52-39691にはコロイダルシリカとメチルトリメトキシシランの加水分解物を主成分とするコーティング組成物が開示されており、この硬化塗膜は、充分なる硬度を有しているが、可撓性が之しく、更にプラスチック製基材への良好なる付着性を得るのは極めて難しい。特開昭58-111386にはエポキシ基並びにシランオールおよび/またはシロキサン基の両者または一方を含有する化合物から選ばれた1種または2種以上の混合物と1~100ミリミクロンのシリカ微粒子およびアルミニウムキレート化合物を含有するコーティング組成物が開示されているが、これらの硬化塗膜は硬度が不充分であり煮沸水浸漬等により硬度低下が生じ、またビスフェノールタイプのポリカーボネートに対する付着性が不良である。また、特開昭56-92059には熱硬化性アクリルポリマーおよび紫外線吸収性化合物を含む組成物を下塗り層とし、熱硬化したコロイド

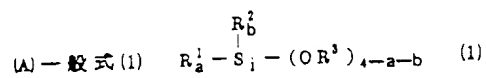
状シリカ充填オルガノポリシロキサンを上塗り層としたポリカーボネート物品が開示されているが、これとても付着性、耐熱水性、耐候性などは十分満足できるものではない。

本発明者らは、このような欠点を除去し耐摩耗性、耐溶剤性、耐薬品性、耐候性が改善されたポリカーボネート系樹脂成形物品を提供することを目的とし、鋭意研究した結果ポリカーボネート系樹脂基材に側鎖にアルコキシシリル基を有するアクリル又はビニル共重合体、硬化触媒、および架橋剤を含む下塗り塗料を塗布、焼付けることにより下塗り層を施し、ポリカーボネート系樹脂基材に対する上塗り塗膜層の付着性を向上させ、更に前記下塗り塗膜層の上にコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサンを含む上塗り塗料を塗布し、焼付けて耐摩耗性を向上させることによりポリカーボネート系樹脂成型物品の耐摩耗性、耐溶剤性、耐薬品性及び耐候性等を改善し得ることを見出した。

すなわち本発明は、(a)アルコキシシリル基を

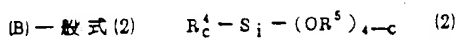
有するアクリル又はノ及びビニル単量体とこれらの単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体、(b)硬化触媒、および(c)架橋剤を含む組成物を被覆硬化して下塗り層となし、コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサンを含む組成物を被覆硬化して上塗り層とした耐摩耗性が改善された被覆ポリカーボネート系樹脂成形物品を提供するものである。

本発明において、上塗りとして用いるコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサンを含む組成物とは、下記(A)および(B)から成る群より選ばれる少なくとも1種、(C)および(D)、



(式中R¹はエポキシ基を有する有機基、R²は水系、炭素数1～6の炭化水素基、R³は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基または炭素数1～4のアシル基、aは1～8、bは0～2であってa+b≤8である。)
で示されるエポキシ基を有する珪素化合物か

ら選ばれる1種もしくは2種以上の加水分解物



(式中R⁴は炭素数1～6の炭化水素基、メタクリロキシ基、アミノ基、メルカプト基、フッ素または塩素を有する有機基、R⁵は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基または炭素数1～4のアシル基、cは0～8である。)で示される有機珪素化合物の加水分解物

(C)コロイダルシリカ

(D)硬化触媒

を含む組成物であり、好ましくは、

(A)一般式(1)で示されるエポキシ基を有する珪素化合物から選ばれる1種もしくは2種以上の加水分解物100重量部(但し、固型分で

計算し、 $\text{R}_2^1-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^3_{a-b}$ として計算する。)

(B)一般式(2)で示される有機珪素化合物の加水分解物56～550重量部(但し、固型分で

計算し、 $\text{R}_2^4-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^5_c$ として計算する。)

(C)コロイダルシリカ4～834重量部(但し、固型分で計算し、SiO₂として計算する。)
ただし(B)と(C)の合計は567重量部を越えず、好ましくは60～567重量部である、および

(D)硬化触媒を含む組成物である。

更に好ましくは、成分(A)100重量部に対し成分(B)は105～480重量部及び成分(C)が16～200重量部で成分(B)と成分(C)の合計が121～478重量部である。成分(B)と成分(C)の合計が60重量部未満であると、併用する効果が小さくなり、また567重量部を越えると、硬化塗膜の可視性が著しく減少し、更に良好なる付着性を得るのが極めて難しくなってくる。

本発明で使用される一般式(1)で示される成分(A)のエポキシ基を有する珪素化合物としては、下記のようなものが挙げられる。グリシドキシ基を1ヶ有する珪素化合物の具体例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン

グリシドキシメチルトリエトキシシラン

β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン

β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

γ -グリシドキシプロピルトリ(メトキシエトキシ)シラン

γ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン

δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン

δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン

グリシドキシメチルジメトキシシラン

グリシドキシメチル(メチル)ジメトキシシラン

グリシドキシメチル(エチル)ジメトキシシラン

グリシドキシメチル(フェニル)ジメトキシシラン

グリシドキシメチル(ビニル)ジメトキシシラン

グリシドキシメチル(ジメチル)メトキシシラン

β -グリシドキシエチル(メチル)ジメトキシシラン

β -グリシドキシエチル(エチル)ジメトキシシラン

β -グリシドキシエチル(ジメチル)メトキシシラン

γ -グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン

ては、

グリシジルメルトリメトキシシラン

グリシジルメチルトリエトキシシラン

β -グリシジルエチルトリメトキシシラン

β -グリシジルエチルトリエトキシシラン

γ -グリシジルプロピルトリメトキシシラン

γ -グリシジルプロピルトリエトキシシラン

γ -グリシジルプロピルトリ(メトキシエトキシ)シラン

γ -グリシジルプロピルトリアセトキシシラン

脂環式エポキシ基を有する珪素化合物の具体例としては、

8,4-エポキシシクロヘキシルメチルトリメトキシシラン

8,4-エポキシシクロヘキシルメチルトリエトキシシラン

3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン

3,4-エポキシシクロヘキシルプロピルトリメトキシシラン

8,4-エポキシシクロヘキシルブチルトリメトキシシラン

を挙げることができる。

本発明で使用される成分(B)である前記一般式(2)で示される有機珪素化合物としては、下記のようなものが挙げられる。すなわち、

γ -グリシドキシプロピル(エチル)ジメトキシシラン

γ -グリシドキシプロピル(ジメチル)メトキシシラン

δ -グリシドキシブチル(メチル)ジメトキシシラン

δ -グリシドキシブチル(エチル)ジメトキシシラン

δ -グリシドキシブチル(ジメチル)メトキシシラン

グリシドキシ基を2ヶまたは3ヶ有する珪素化合物の具体例としては、

ビス(グリシドキシメチル)ジメトキシシラン

ビス(グリシドキシメチル)ジエトキシシラン

ビス(グリシドキシエチル)ジメトキシシラン

ビス(グリシドキシエチル)ジエトキシシラン

ビス(グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン

ビス(グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン

トリス(グリシドキシメチル)メトキシシラン

トリス(グリシドキシメチル)エトキシシラン

トリス(グリシドキシエチル)メトキシシラン

トリス(グリシドキシエチル)エトキシシラン

トリス(グリシドキシプロピル)メトキシシラン

トリス(グリシドキシプロピル)エトキシシラン

グリシジル基を有する珪素化合物の具体例とし

トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(β -ヒドロキシエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル(メチル)ジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、8,8,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等がある。これらは単独で使用してもよい、また2種以上併用してもよい。

成分(C)のコロイダルシリカとは、分散媒、たとえば水またはアルコール系分散媒に無水珪酸の

好ましくは1~100ミリミクロンの粒径の超微粒子を、分散せしめたコロイド溶液であり、周知の方法で製造され市販されているものである。

これら(B)成分および(C)成分を(A)成分と併用することにより、塗膜の耐候性が向上し、かつ耐候性テスト後の外観及び硬度が良好となる。

本発明において成分(A)として用いられる前記一般式(1)で示されるエポキシ基を有する珪素化合物から選ばれる1種もしくは2種以上の加水分解物および成分(B)として用いられる前記一般式(2)で示される有機珪素化合物から選ばれる1種もしくは2種以上の加水分解物とは、該珪素化合物中のアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基またはアシロオキシ基の一部または全部が水酸基に置換されたものおよび置換された水酸基同志が一部自然に縮合したものを含んでいる。これらの加水分解物は、公知の様にたとえば水とアルコールのごとき混合溶媒中、酸の存在下で加水分解することによって得られる。前記一

スズ等のホウフッ化金属塩類。ホウ酸エチル、オウ酸メチル等のホウ酸有機エステル類。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ類。テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等のチタネートエステル類。クロムアセチルアセトネート、チタニルアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート類。n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリス-2,4,6-ジメチルアミノフェノール、ジアニジン、ヒダニド、イミダゾール、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ノネン、7等のアミン類およびその塩、トリフルオロメチルスルホン酸アンモニウム、トリフルオロメチルスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメチルスルホン酸カリウム等の高フッ化脂肪族スルホン酸塩、 $\text{NH}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}\cdot\text{Br}$ 、

一般式(1)および(2)で示される珪素化合物を加水分解しないで用いた場合は、硬化塗膜が白化し、また耐摩耗性も不充分である。

一般式(1)及び(2)で示される珪素化合物を加水分解物として用いる場合は、別々に加水分解するよりは、混合して同時に共加水分解する方が良好な結果を与える場合が多い。

本発明における上塗り層用のコーティング組成物中の成分(D)の硬化触媒としては、次の様な触媒を用いることができる。すなわち過塩素酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、過塩素酸、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素及びその電子供与体との錯体。

SnOCl_4 , ZnOCl_2 , FeOCl_3 , AlOCl_3 , SbOCl_5 ,

TiOCl_4 などのルイス酸及びその錯体。

酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩。ホウフッ化亜鉛、ホウフッ化

$\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}$ 、 $\text{Ba}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_2$ 等の高フッ化脂肪族スルホン系化合物等が挙げられる。

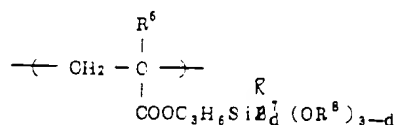
これらの硬化触媒の中で、塗膜の硬度、透明性等が良好で、しかも塗料液のポットライフが長い硬化触媒として過塩素酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、イミダゾール類およびその塩、トリフルオロメチルスルホン酸アンモニウム及びビス(トリフルオロメチルスルホンイル)プロモメチルアンモニウムに代表される過塩素酸塩、塩酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩、アミン類およびその塩、高フッ化脂肪族スルホン酸塩及びフッ化脂肪族スルホン系化合物が選んでいる。

本発明における上塗り用組成物に含まれる硬化触媒としては前記各様の硬化触媒の1種もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。これら硬化触媒の添加量は、上塗り用コーティング組成物の固形分に対して0.05~1.0重量部%、より好ましくは0.1~5重量部%である。

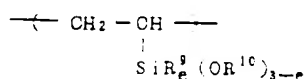
上塗り用組成物に含ませてよい溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、ハロゲン化物、カルボン酸類、芳香族化合物等をあげることができ、これらのうちの1種または2種以上の混合溶剤として用いることができる。特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類：ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の低級アルキルカルボン酸類：トルエン、キシレン等の芳香族化合物：酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類：及びアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類等を単独もしくは混合溶剤として用いることが好ましい。

更に必要に応じて平滑な塗膜を得るためにフッ素系界面活性剤、アルキレンオキシドとジメチルシロキサンとのブロック共重合体などのフローコントロール剤を添加することができる。

キシリル基を有するアクリル又はビニル単量体と、それと共重合可能な他の単量体との共重合体とは、その分子中に、一般式



(式中 R^6 は水素又はメチル基、 R^7 は炭素数1～6の炭化水素基、 R^8 は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基又は炭素数1～4のアシル基、 d は0.1又は2である。 R^8 は同一の基であっても良いし、異なる基の混合であっても良い。)又はノ及び一般式



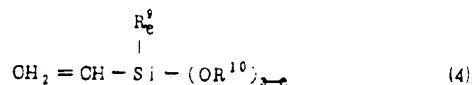
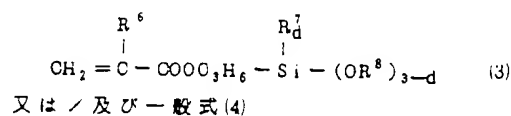
(式中 R^9 は炭素数1～6の炭化水素基、 R^{10} は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基又は炭素数1～4のアシル基、 e は0.1又は2である。 R^{10} は同一の基であっても良いし、異なる基の混合であっても良い。)で示される構造を有する共重合体であって、通常一般式(3)

これらフローコントロール剤の添加量は、少量で充分であり上塗り組成物全体に対し0.01～5重量%、より好ましくは0.03～3重量部%である。また酸化防止剤、紫外線吸収剤等を少量添加することもできる。

上塗り塗料のコーティングは、通常おこなわれている浸漬法、噴霧法、ローラコーティング法、またはフローコート法等のコーティング方法によって後述の下塗り塗料をあらかじめ塗布焼付されたポリカーボネート系基材にコーティング後70℃以上で基材の変形温度(例えば130℃)以下の温度で20分～5時間焼付け、硬化させることにより耐摩耗性、付着性、耐熱水性、および耐候性が良好な塗膜が得られる。

この上塗り塗膜の好ましい厚味は、1～30ミクロン、より好ましくは3～15ミクロンである。1ミクロン以下であると耐摩耗性が充分でなく、また30ミクロン以上になるとクラックが発生しやすくなる。

本発明において、下塗りとして用いるアルコ



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 d および e は前記の意味を有する。)で示される単量体とこれらの単量体と共重合可能な他の単量体を付加重合せしめることにより得られる。なお R^8 、 R^{10} が夫々異なる基の混合である場合は異なる基を有する単量体を重合せしめて共重合体を得てもよいし、同一の基を有する単量体を重合せしめて共重合体を得た後、アルコールの存在下にエステル交換することによっても得られる。

一般式(3)で示されるアルコキシシリル基を有するアクリル単量体において、一般式中の R^7 としては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基；フェニルなどのアリール基；ビニル、アリルなどのアルケニル基など； R^8 としては例えばメチル、エチル、プロピル、

ブチルなどのアルキル基、メトキシエトキシ、エトキシエトキシ、ブトキシエトキシなどのアルコキシアルキル基、アセチルなどのアシル基などが挙げられ、 R^6 、 R^7 、 R^8 の種類、 d の数によって種々の化合物が本発明において使用されるが、具体例としては例えば以下の様なものが挙げられる。ア-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ア-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ア-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ア-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ア-（メタ）アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、ア-（メタ）アクリロキシプロピルジメチルエトキシシランなどである。

一般式(4)で示されるアルコキシシリル基を有するビニル単量体において、一般式中の R^9 としては前記 R^7 と同様の基、 R^{10} としては前記 R^8 と同様の基が挙げられ、 R^9 、 R^{10} の種類と e の数によって種々の化合物が本発明において使用され

るが、具体例としては例えば以下の様なものが挙げられる。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシランなどである。

一般式(3)、(4)で示される単量体と共重合可能な他の単量体としては下記の様なものが挙げられる。（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ノルマル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ステアリン酸、（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ

（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ステレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アリルアルコールなどであるが、一般式(3)、(4)で示される単量体と共重合可能なものであればどのような単量体であってもよい。

一般式(3)、(4)で示される単量体はそれを重合して得られる共重合体中に、1～70重量%好ましくは2～40重量%さらに好ましくは2～80重量%含まれる。1重量%より少ないと下塗り塗膜とコロイダルシリカ含有オルガノシリ

シロキサンを含む上塗り塗膜との密着性が低下し、70重量%より多い場合には下塗り塗膜のポリカーボネート系樹脂基材への付着性が低下すると共に塗料液の安定性が低下する。

共重合体の重量平均分子量は1～80万好ましくは2～20万である。1万より小さいとポリカーボネート系樹脂基材への付着性が低下し、80万より大きいと塗膜の外観が損なわれ好ましくない。

本発明の下塗り用塗料に用いられる硬化触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、バトリエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、オクテル酸亜鉛、オクテル酸スズ等の有機酸金属塩。ローブチルアミン、ジローブチルアミン、ジエタノールアミン、8-トリエトキシシリルプロピルアミン、イミダゾール類等のアミン。三フッ化ホウ素およびその電子供与体との錯体。ホウ酸メチル、ホウ酸エチル等

のオリ酸有機エステル類。テトラローブトキシチタンおよびそのオリゴマー、テトライソプロポキシチタンおよびそのオリゴマー、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタン、ジローブトキシビス(トリエタノールアセトネート)チタン等の有機チタネート類。

SnCl_4 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SbCl_5 、 TiCl_4 等のルイス酸およびその錯体。1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等の2環式アミジンおよびその塩。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート等の有機スズ化合物。テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩。クロムアセチルアセトネート、チタニルアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート類等が挙げられる。これら硬化触媒の中で、

よびそのエチレンオキサイド付加物等の1分子中に少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物。メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ア-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシラン化合物またはその加水分解物は、および2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート等が挙げられるが、これらの中で1分子中に少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物が最も好ましい。これら架橋剤は1種のみ単独で、あるいは2種以上併用して使用しても差し支えない。

架橋剤の添加量は前記共重合体に対し0.1重量%~5.0重量%であるが、前記共重合体に含まれるアルコキシシリル基1当量に対し架橋剤の反応基(たとえば1分子中に少なくとも2個

のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物においてはアルコール性ヒドロキシル基)が0.1~1.0当量より好ましくは0.1~0.6当量となる様に添加量を決定するのがより好ましい。

下塗り用塗料とするためには上記した成分にさらに溶媒、その他各種添加剤が加えられる。

溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、ニチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メチルセロソルブ、ニチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート、ニチルセロソルブジアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトンなどのケトン類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類；ローペンタン、ローヘキサン、ローヘプタン等の脂肪族炭

素の下塗り用塗料に用いられる架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール1, 4-シクロヘキサジメタノール、水系添加ビスフェノールAお

化水素類：ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類：ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン等のニトロ化合物類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類を挙げることができ、これらを混合で用いても良い。

添加剤としては、フローコントロール剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤等を挙げることができる。

フローコントロール剤としては、市販のフッ素系界面活性剤、アルキレンオキサイドとジメチルシロキサンのブロック共重合体などが挙げられ、下塗り組成物中0～5重量%、より好ましくは0～8重量%用いられる。

カーボネート樹脂成形物品の表面に塗布し、得られる塗膜を該樹脂成形物品の熱変形温度より低い温度で焼付けることにより下塗り塗膜が得られる。

塗布方法は通常行われている浸漬法、噴霧法、ローラーコート法、フローコート法などであり、焼付けは70～180℃で20分～5時間行う。得られる下塗り塗膜の好ましい厚みは0.1～5ミクロンであり、所望の厚みが得られる様に塗布方法、条件に応じて、上述した溶媒により下塗り組成物の固型分が調整されるが、下塗り組成物の固型分はおおむね1～20重量%である。

本発明が適用できるポリカーボネート系樹脂としては、例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリカーボネートのようなビスフェノール型ポリカーボネートの他、米国特許第3805520号およびクリストファー、フォックス共著「ポリカーボネート」第161～176頁（1962年発行）に記載されている他のポリカーボネート類、ジメチレングリコールビス

紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクタチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジtert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類；エチル-2-シアノー-3,3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート類が挙げられ、下塗り組成物中のアクリル共重合体又はビニル共重合体100重量部に対して1～200重量部用いられる。

上記した成分からなる下塗り組成物をポリカ

リルカーボネート等が挙げられる。

これらは種々の成形品として、例えばメガネレンズ、スキーゴーグル、ドア、自動車用窓、間仕切り等として使用される。

前記本発明による被覆ポリカーボネート系樹脂成形物品は、必要によりその塗膜層を染色して着色することができる。その染色方法としては、例えば水に一般の分散染料、分散剤およびPH調整剤等を添加した染浴中で、85～95℃の温度で5～30分間の条件で浸漬処理することにより行なわれる。この様にして耐摩耗性に優れた染色物品が得られる。

以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお実施例中の部、%はそれぞれ重量部、重量部%を示す。

また塗膜の性能評価は次の方法にておこなった。すなわち、

耐摩耗性：#00000スチールボールで摩滅し傷のつきにくさを調べた様に判定した。

A: 強く摩擦しても傷がつかない。

B: 強く摩擦すると少し傷がつく。

C: 弱い摩擦でも傷がつく。

付着性: いわゆるクロスカットテープテストで塗膜表面にナイフで1mm間隔で縦横に各11本の平行線を入れて100個のマスをクロスカットし、その上にセロファン粘着テープを付着させた後、テープを剝離して100個のマス目の中で剝離しないマス目の個数をもって表示した。

耐熱水性: 煮沸水中に1時間浸漬後の塗膜の状態を調べた。

耐熱性: 120℃の熱風乾燥炉中に100時間保存後の塗膜の状態を調べた。

耐薬品性: 下記薬品に室温で100時間浸漬後の塗膜の状態を調べた。

3% 硫酸, 1% 水酸化ナトリウム, 95% エタノール, アセトン, 酢酸エチル四塩化炭素, トルエン, n-ヘプタン, 10% 食塩水。

酸アンモニウム1.8部、フローコントロール剤少々を添加し上塗り塗料とした。

(2) 下塗り塗料の調整: エチルセロソルブ400部、メタアクリル酸エチル190部、アークトリメトキシシラン10部の混合物を窒素雰囲気下で75℃に保ちつつベンゾイルパーオキシド1.0部をエチルセロソルブ200部に溶かした溶液を2時間かけて加え、さらに6時間同温度に保った。その後、エチルセロソルブ1486部、アルミニウムアセチルアセトネート2部、1,6-ヘキサジオール2.4部、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン20部を加え下塗り塗料とした。

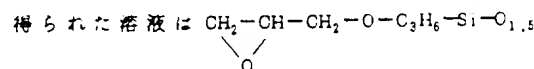
あらかじめ洗浄したポリカーボネート基材にこの下塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で、130℃、30分間加熱乾燥した。

次にこの様にして得られた下塗り層で被覆されたポリカーボネートに前記(1)で調整した上塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で130℃、

実施例 1

上塗り塗料および下塗り塗料の調製をそれぞれ次の様におこなった。

(1) 上塗り塗料の調整: アークトリメトキシシラン80部、メチルトリメトキシシラン144部、コロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックスーC、固形分20%)71部および0.1% 定塩酸水溶液170部を混合し、80~85℃で2時間還流して加水分解を行なった。



として計算されたアークトリメトキシシラントリメトキシシラン加水分解物12.2%, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として計算されたメチルトリメトキシシラン加水分解物15.3%及び SiO_2 として計算されたコロイダルシリカ8.1%を含んでいた。

この様にして得られた8元共加水分解物溶液410部にエチルセロソルブ73部、過塩素

60分間加熱乾燥し硬化させた。

この様にして得られた被覆ポリカーボネート成形物品は、透明で耐摩耗性はA、付着性は100/100、耐熱水性及び耐熱性は良好で、しかも耐熱水性テスト後の耐摩耗性、付着性はそれぞれA、100/100と良好であった。

更にサンシャインウェザオメーターテスト1500時間後の外観、硬度、付着性は極めて良好であった。また耐薬品性はいずれの薬品においても良好でテスト後の外観に異常は認められなかった。

比較例 1

実施例1において、アルミニウムアセチルアセトネートおよび1,6-ヘキサジオールを使用せずに下塗り用塗料を作成した以外は、実施例1と同様に行なった。この様にして得られた被覆ポリカーボネート成形物品は透明で耐摩耗性はA、付着性は100/100、耐熱水性および耐熱性は良好であったが、+

ンシャインウェザオメーター 1000 時間で
付着性は 0/100 であった。

比較例 2

エチルセロソルブ 400 部、メタアクリル
酸エチル 200 部の混合物を窒素雰囲気下で
75℃ に保ちつつベンゾイルパーオキサイド
1.0 部をエチルセロソルブ 200 部に溶かし
た溶液を 2 時間かけて加え、さらに 6 時間
同温度に保った。その後エチルセロソルブ
1400 部、2,4-ジヒドロキシベンゾフ
ェノン 20 部を加え下塗り塗料とした。

あらかじめ洗浄したポリカーボネート基材
にこの下塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で
180℃、30 分加熱乾燥した。

次にこの様にして得られた下塗り層で被覆
されたポリカーボネートに実施例 1 で用いた
上塗り塗料を塗布し、180℃、60 分加熱
乾燥し硬化させた。

この様にして得られた被覆ポリカーボネー
ト成形物品は透明で耐摩耗性は A、付着性は

125℃、30 分加熱乾燥した。

次にこの様にして得られた下塗り層で被覆
されたポリカーボネートに実施例 1 で用いた
上塗り塗料を塗布し、180℃、60 分加熱
乾燥し硬化させた。

この様にして得られた被覆ポリカーボネー
ト成形物品は透明で耐摩耗性は A、付着性は
100/100 であったが、耐熱水性テスト
後の付着性は 0/100 であった。

実施例 2

上塗り塗料及び下塗り塗料の調整をそれぞ
れ次の様に行なった。

(1) 上塗り塗料の調整：アークリシドキシプロ
ピルトリメトキシシラン 60 部、メチルトリ
メトキシシラン 173 部、コロイダルシリカ
（日産化学工業株式会社、スノーテックス C、
固形分 20%）71 部および 0.1 規定酢酸水
溶液 190 部を混合し、80～85℃ で 2 時
間遠流して加水分解を行なった。

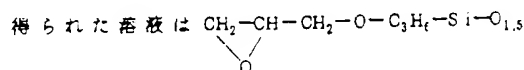
100/100 であったが、耐熱水性テスト
後の付着性は 0/100 であった。

比較例 3

下塗り塗料の調整を次の様に行なった。

ブチルセロソルブ 600 部を窒素雰囲気下
で 100℃ に保ちつつ、メタアクリル酸メチ
ル 100 部、メタアクリル酸エチル 100 部、
メタアクリル酸 3 部、アジビスイソプロピ
ロニトリル 0.5 部の混合物を 2 時間かけて加え、
さらに 2 時間同温度に保った。その後、ブチ
ルセロソルブ 200 部に溶解したアジビスイ
ソプロニトリル 0.5 部を同温度で 1 時間か
けて加えさらに 3 時間同温度に保った。こ
うして得られた共重合体溶液 80 部にブチル
セロソルブ 320 部、ヘキサキスメトキシメ
チルメラミン 1 部、パラトルエンスルホン酸
0.06 部、2,4-ジヒドロキシベンゾフ
ェノン 36 部を加えて下塗り塗料とした。

あらかじめ洗浄したポリカーボネート基材
にこの下塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で



として計算されたアークリシドキシプロピ
ルトリメトキシシラン加水分解物 8.6%、
 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として計算されたメチルトリメ
トキシシラン加水分解物 17.8% 及び SiO_2 と
して計算されたコロイダルシリカ 2.9% を合
んでいた。

この様にして得られた 3 元共加水分解物溶
液 450 部にエチルセロソルブ 42 部、過塩
素酸アンモニウム 0.8、塩化アンモニウム
0.5 部、フローコントロール剤少々を添加し
上塗り塗料とした。

(2) 下塗り塗料の調整：ブチルセロソルブ 300
部を窒素雰囲気下で 100℃ に保ちつつメ
タアクリル酸メチル 160 部、メタアクリ
ル酸エチル 160 部、アジビスイソプロ
ピロニトリル 0.5 部の混合物を 2 時間か
けて加え、さらに 2 時間同温度に保
った後エチレンジグリコールジメタセー
ト 360

次にこの様にして得られた下塗り層で被覆されたポリカーボネートに前記(1)で調整した上塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で130℃、60分間加熱乾燥して硬化させた。

この様にして得られた被覆ポリカーボネート成形物品は、透明で耐摩耗性はA、付着性は100/100、耐熱水性テスト後の耐摩耗性、付着性もそれぞれA、100/100と良好であった。更にサンシャインウェザーメーターテスト1500時間後の外観、硬度、付着性は極めて良好であった。

実施例5

実施例8の下塗り塗料の調整において、アーマタクリロキシプロピルメチルシメトキシシランの替わりにビニルトリエトキシシランを用いる以外は全く実施例8と同様に行なった。

得られた被覆ポリカーボネート成形物品は透明で耐熱水性テスト後の耐摩耗性、付着性はそれぞれA、100/100であった。更

ロイダルシリカ8.5%を含んでいた。

この様にして得られた3元共加水分解物溶液417部にエチルセロソルブ66部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.8部、フローコントロール剤少々を添加し、上塗り塗料とした。

(2) 下塗り塗料の調整：エチルセロソルブ400部、メタアクリル酸エチル140部、メタアクリル酸グリシジル40部、アーマタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部の混合物を窒素雰囲気下80℃に保ちつつベンゾイルパーオキシド1.0部をエチルセロソルブ200部に溶かした溶液を2時間かけて加え、さらに8時間同温度に保った。その後エチルセロソルブ1400部、テトライソプロポキシチタン4部、ジエタノールアミン1.4部を加え下塗り塗料とした。

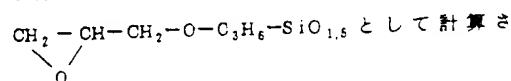
あらかじめ洗浄したポリカーボネート基材にこの下塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で130℃、30分加熱乾燥した。

にサンシャインウェザーメーターテスト1500時間後の外観、耐摩耗性、付着性は極めて良好であった。

実施例6

上塗り塗料および下塗り塗料の調整を次の通り行なった。

(1) 上塗り塗料の調整：アーマタグリシドキシプロピルトリメトキシシラン80部、メチルトリメトキシシラン86部、コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製、スノーテックスC、固形分20%）218部イソプロピルアルコール90部及び0.1規定塩酸水溶液35部を添加し80～85℃で2時間還流して加水分解を行なった。得られた溶液は、



れたアーマタグリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物11.3%、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として計算されたメチルトリメトキシシラン加水分解物8.5%及び SiO_2 として計算されたコ

次にこのようにして得られた下塗り層で被覆されたポリカーボネートに前記(1)で調整した上塗り塗料を塗布し、熱風乾燥炉で120℃、60分間加熱乾燥して硬化させた。

この様にして得られた被覆ポリカーボネート成形物品は、透明で耐熱水性テスト後の耐摩耗性、付着性は各々A、100/100と良好であった。更にサンシャインウェザーメーター1000時間後の外観、硬度、付着性は極めて良好であったが、1500時間後には付着性が80/100に低下した。